



⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 61 483 A 1**

⑥ Int. Cl.⁷:
C 08 F 2/10
C 08 F 2/44
C 08 F 20/54

⑲ Aktenzeichen: 100 61 483.3
⑳ Anmeldetag: 8. 12. 2000
㉑ Offenlegungstag: 13. 6. 2002

DE 100 61 483 A 1

⑦① Anmelder:
Stockhausen GmbH & Co. KG, 47805 Krefeld, DE

⑦② Vertreter:
Kutzenberger & Wolff, 50668 Köln

⑦③ Erfinder:
Fischer, Ulrich, Dr., 41468 Neuss, DE; Schroers,
Otto, 47803 Krefeld, DE; Woebel, Wolfgang, 47877
Willich, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 196 52 040 A1
EP 08 14 099 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen

⑤⑤ Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung einer Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion, enthaltend Polymerisat A und wenigstens ein polymeres Dispergiermittel B, gemäß dem Monomere, die in einer wäßrigen Phase, enthaltend das wasserlösliche Dispergiermittel B, verteilt sind, ggf. unter Zugabe eines wasserlöslichen Salzes einer radikalischen Polymerisation unterworfen werden und nach der Polymerisation zu dem so erhaltenen wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisat A eine wasserlösliche Säure zugesetzt wird, wobei die Säure in Mengen von 0,1-5 Gew.-% und das Salz in Mengen bis maximal 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt werden und die Gesamtmenge Salz und Säure maximal 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, beträgt.

DE 100 61 483 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen enthaltend ein feinverteiltes, wasserlösliches oder wasserquellbares Polymerisat A und eine kontinuierliche wäßrige Phase enthaltend ein polymeres Dispergiemittel B, die dadurch erhältlichen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen und deren Verwendung als Hilfsmittel bei der Papierherstellung oder als Flockungsmittel bei der Sedimentation von Feststoffen.

[0002] Die Herstellung von Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen wird im Stande der Technik wiederholt beschrieben. Dabei wird im wesentlichen angestrebt, besser handhabbare Wasser-in-Wasser-Dispersionen zu erhalten. So ist aus der internationalen Anmeldung WO 98/14405 bekannt, daß durch Zugabe einer Mischung aus einem kosmotropen und einem chaotropen bzw. einem anionischen, organischen Salz bei der Herstellung der dispergierten Polymerkomponente die Viskosität der Wasser-in-Wasser-Dispersionen gesenkt werden kann.

[0003] In der internationalen Anmeldung WO 98/31748 werden Wasser-in-Wasser-Dispersionen beschrieben, die stabil und trotz eines relativ hohen Anteils an dispergierten Polymeren gießbar sind, sofern bei der Herstellung der Wasser-in-Wasser-Dispersionen ein wasserlösliches, anorganisches Salz in Mengen von wenigstens 10 Gew.-% vor der Polymerisation der dispergierten Monomerlösung zugegeben wird. Solch hohe Salzmengen sind für einige Einsatzzwecke der Wasser-in-Wasser-Dispersionen nicht akzeptabel.

[0004] In der internationalen Anmeldung WO 98/31749 werden Wasser-in-Wasser-Dispersionen beschrieben, die gießbar bleiben und keine irreversible Agglomeration bei Lagerung zeigen, sofern die Wasser-in-Wasser-Dispersionen bereits nach ihrer Herstellung aufgrund ihrer niedrigen Viskosität gießbar sind. Gemäß der Lehre dieser internationalen Anmeldung wird dies erreicht, indem man eine Polyhydroxyverbindung dem Dispersionsmedium hinzuffügt, in dem die zu polymerisierende Monomerlösung gelöst vorliegt. Die erhaltenen Wasser-in-Wasser-Dispersionen, die ggf. auch Salze enthalten können, müssen aber bei weiterer Verdünnung über ein bestimmtes Maß hinaus verdünnt werden, da sonst bei der Verdünnung ein unerwünscht hoher Anstieg der Brookfield-Viskosität gegenüber der noch nicht verdünnten Wasser-in-Wasser-Dispersion auftritt. Dies ist aber für die Anwendung der Wasser-in-Wasser-Dispersionen nachteilig.

[0005] In der europäischen Anmeldung BP-A-0 630 909 wird die Herstellung von Wasser-in-Wasser-Dispersionen beschrieben, nach der der zu polymerisierenden, dispergierten Monomerlösung ein polyvalentes, anionisches Salz zur Viskositätsregelung in Mengen von mindestens 15 Gew.-% zugesetzt wird. Weiteres Salz wird zusätzlich zur Verringerung der Viskosität der erhaltenen Wasser-in-Wasser-Dispersion zugegeben. Auch hier führt die hohe Salzmenge dazu, daß die Wasser-in-Wasser-Dispersionen nicht für alle Anwendungszwecke problemlos eingesetzt werden können.

[0006] Darüber hinaus können bei den aus dem Stand der Technik bekannten Wasser-in-Wasser-Dispersionen bei längerer Lagerung, insbesondere unter extremen Bedingungen wie Temperaturen über 25°C bis 50°C, Veränderungen, d. h. Beeinträchtigungen der vorteilhaften Eigenschaften der Wasser-in-Wasser-Dispersionen auftreten, die beispielsweise zu verlängerten Entwässerungszeiten führen.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, gemäß dem Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen erhalten werden, die auch nach einer Lagerung unter extremen Bedingungen, wie Temperaturen über 25°C bis 50°C, praktisch unveränderte Gebrauchseigenschaften aufweisen.

[0008] Erfindungsgemäß gelingt dies durch Bereitstellung von einem Verfahren zur Herstellung einer Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion enthaltend ein wasserlösliches oder wasserquellbares Polymerisat A und polymeres, wasserlösliches Dispergiemittel B, gemäß dem die Monomeren, die in einer wäßrigen Phase enthaltend das wasserlösliche Dispergiemittel B verteilt sind, ggf. unter Zugabe eines wasserlöslichen Salzes einer radikalischen Polymerisation unterworfen werden und nach der Polymerisation der so erhaltenen Wasser-in-Wasser-Dispersion eine wasserlösliche Säure zugesetzt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Säure in Mengen von 0,1–5 Gew.-%, das Salz in Mengen bis maximal 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtdispersion, und die Säure und das Salz insgesamt in Mengen von maximal 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt werden.

[0009] Vorzugsweise wird die Säure in Mengen von 0,2 bis 3,5 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt.

[0010] Sofern ein Salz bei der Herstellung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion zum Einsatz kommt, wird dieses Salz vorzugsweise in Mengen bis maximal 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt. Dabei sollen die Menge an zugesetzter wasserlöslicher Säure und dem ggf. zugesetzten wasserlöslichen Salz vorzugsweise maximal 3,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, betragen.

[0011] Als Zusatz zu den erfindungsgemäß hergestellten Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen können wasserlösliche organische Säuren und/oder anorganische Säuren verwendet werden. Als organische wasserlösliche Säuren eignen sich insbesondere organische Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, vorzugsweise aliphatische oder aromatische Mono-, Di-, Poly-Carbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Benzoesäure, ganz besonders bevorzugt Zitronensäure, Adipinsäure und/oder Benzoesäure. Als anorganische Säuren eignen sich wasserlösliche Mineralsäuren, vorzugsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und/oder Phosphorsäure. Ganz besonders bevorzugt wird Zitronensäure, Adipinsäure, Benzoesäure, Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure eingesetzt.

[0012] Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren werden die Monomeren, vorzugsweise als wässrige Monomerlösung, in einer wässrigen Phase fein verteilt, die wenigstens ein polymeres Dispergiemittel B enthält. Diese polymeren Dispergiemittel sind relativ niedermolekular und weisen vorzugsweise ein durchschnittliches Molekulargewicht M_w von maximal $2,0 \times 10^6$, vorzugsweise von 50000 bis $1,2 \times 10^6$ g/mol, gemessen nach der GPC-Methode (Gel-permeationschromatographie mit 1,5%iger Ameisensäure als Elutionsmittel gegen Pullulan-Standards).

[0013] Diese polymeren Dispergiemittel weisen wenigstens eine der funktionellen Gruppen ausgewählt aus Ether-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Amido-, Imido-, tert.-Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen auf.

[0014] Beispielfähig sind hierfür Cellulosederivate, Polyvinylacetate, Stärke, Stärkederivate, Dextrane, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridine, Polyethylenimine, Polyamine, Polyvinylimidazole, Polyvinylsuccinimide, Polyvinyl-2-methylsuccinimide, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2e, Polyvinyl-2-methylimidazoline und/oder deren jeweilige Copolymeri-

salze mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure, Salze der (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureamid-Verbindungen, zu erwähnen.

[0015] Besonders bevorzugt werden als polymere Dispergiemittel B kationische Polymerisate eingesetzt, die aus wenigstens 30 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 100 Gew.-%, kationischen Monomereinheiten aufgebaut sind, die sich von kationischen, ethylenisch ungesättigten Monomeren ableiten, wie z. B. Diallyldimethylammoniumchlorid, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat oder -acrylamid mit 1 bis 3 C-Atome in den Alkyl- bzw. Alkylengruppen und protoniert oder quaterniert zu Ammoniumsalzen, vorzugsweise mit Methylchlorid quaternierte Ammoniumsalze von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, Dimethylaminohydroxypropyl(meth)acrylat. Ganz besonders bevorzugt wird für das erfindungsgemäße Verfahren Polydiallyldimethylammoniumchlorid protoniert oder mit Methylchlorid quaterniert als polymeres Dispergiemittel B eingesetzt.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren wird das wasserlösliche, polymere Dispergiemittel B zusammen mit einem wasserlöslichen polyfunktionellen Alkohol und/oder dessen Umsetzungsprodukt mit Fettaminen eingesetzt. Dabei eignen sich insbesondere Polyalkylenglykole, vorzugsweise Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Blockcopolymeren von Propylen/Äthylenoxid, mit Molekulargewichten von 50 bis 50000, vorzugsweise 1500 bis 30000, niedermolekulare polyfunktionelle Alkohole wie Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Pentaerythrit und/oder Sorbitol als polyfunktionelle wasserlösliche Alkohole und/oder deren Umsetzungsprodukten mit Fettaminen mit C₆-C₂₂ im Alkyl- oder Alkylrest.

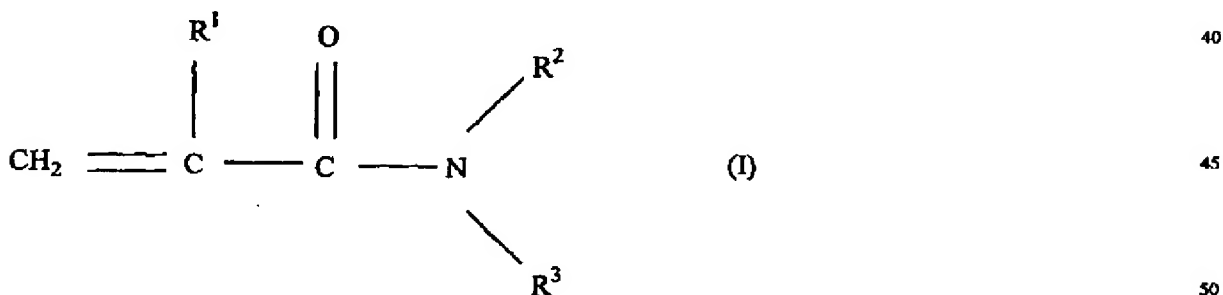
[0017] Die wässrige Phase, in der die Monomeren, vorzugsweise als wässrige Lösung, verteilt werden, muß genügend wasserlösliches polymeres Dispergiernittel B und ggf. polyfunktionellen Alkohol und/oder das genannte Umsetzungsprodukt enthalten, damit das sich während der Polymerisation bildende Polymerisat A verteilt bleibt, ein unkontrolliertes Wachsen der Polymerteilchen und/oder ein Agglomerieren der sich bildenden Polymerteilchen verhindert wird. Vorzugsweise wird das polymere Dispergiernittel B und die ggf. vorhandene weiteren Dispersionsmittelkomponenten in Mengen von 45 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, eingesetzt wird.

[0018] Bei Mitverwendung weiterer wasserlöslicher Dispersionsmittelkomponenten mit dem polymeren Dispersierungsmittel B sollte ein Gewichtsverhältnis des polymeren Dispersierungsmittels B zu diesen Komponenten von 1 : 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 1 : 0,01 bis 0,3 eingehalten werden.

[0019] Die Monomeren, die in der das polymere Dispergiermittel B enthaltenden wässrigen Phase verteilt, vorzugsweise fein und homogen verteilt vorliegen, umfassen nichtionische, kationische und/oder amphiphile ethylenisch ungesättigte Monomere, wobei deren ggf. vorhandener Anteil an wasserunlöslichen Monomeren so gewählt wird, daß die Wasserlöslichkeit bzw. die Wasserquellbarkeit des nach der Polymerisation erhaltenen Polymerisats A nicht beeinträchtigt wird.

[0020] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisate A sind hochmolekulare, aber dennoch wasserlösliche bzw. wasserquellbare Polymerisate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht M_w gemessen nach der GPC-Methode, von $> 1,0 \times 10^6$ g/mol, wobei das durchschnittliche Molekulargewicht M_w des Polymerisats A im allgemeinen immer größer als das des polymeren Dispergiermittels B ist.

[0021] Als nichtionische Monomere können zur Herstellung der Polymerisate A Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

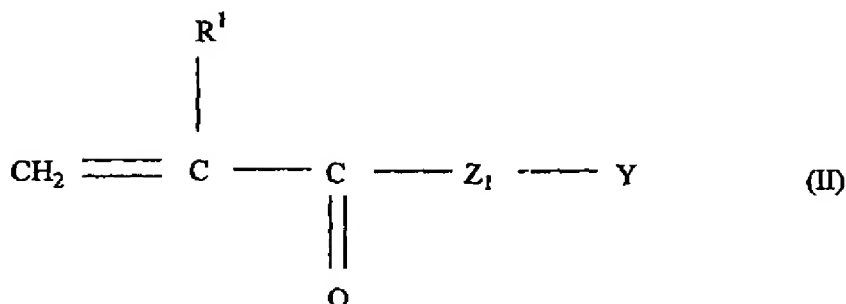


in der

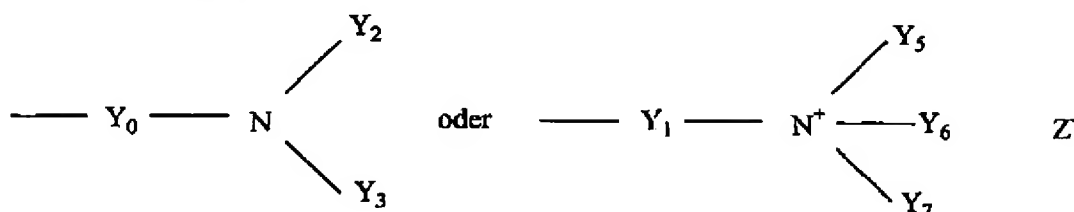
R¹ für einen Wasserstoff oder einen Methylrest, und
R² und R³, unabhängig voneinander, für Wasserstoff, für Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen, und
R² oder R³ für eine OH-Gruppe
stehen.

eingesetzt werden. Vorzugsweise werden (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Isopropyl(meth)acrylamid oder N,N-substituierte (Meth)acrylamide, wie N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N-Methyl-N-ethyl(meth)acrylamid oder N-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, ganz besonders bevorzugt Acrylamid, eingesetzt.

[0022] Als kationische Monomere zur Herstellung der Polymerisate A eignen sich Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



in der
 R^1 für Wasserstoff oder einen Methylrest,
 Z_1 für O, NH oder NR_4 mit R_4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
 Y für eine der Gruppen

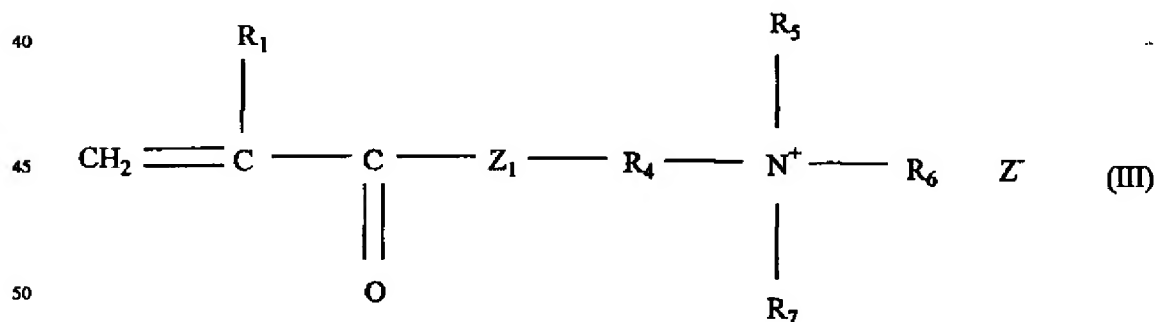


stehen und
wobei

Y_0 und Y_1 für einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen,
 $\text{Y}_2, \text{Y}_3, \text{Y}_4, \text{Y}_5, \text{Y}_6, \text{Y}_7$, unabhängig voneinander, für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,
 Z^- für Halogen, Acetat, SO_4CH_3^- stehen.

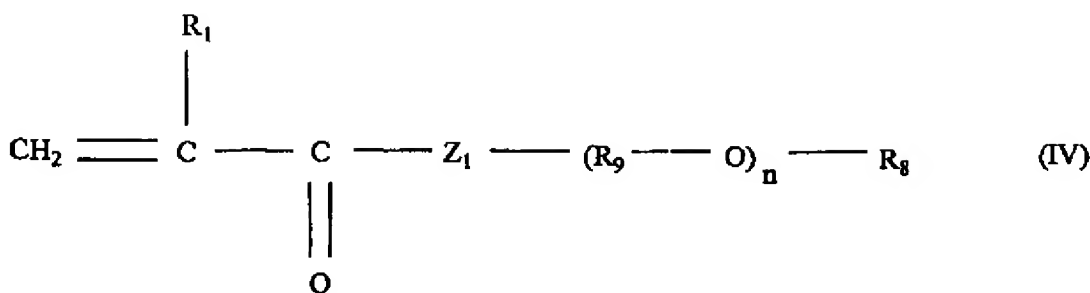
[0023] Vorzugsweise sind als protonierte oder quaternierte Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate oder -acrylamide mit C_1 bis C_3 in den Alkyl- bzw. Alkylengruppen, besonders bevorzugt das mit Methylchlorid quaternierte Ammoniumsalz von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminomethyl(meth)acrylat und/oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid geeignet.

[0024] Als amphiphile Monomere eignen sich Verbindungen der allgemeinen Formel (III) oder (IV)



wobei

Z_1 für O, NH, NR_4 mit R_4 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R_1 für Wasserstoff oder einen Methylrest,
 R_4 für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 R_5 und R_6 , unabhängig voneinander, für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 R_7 für einen Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Rest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen und
 Z^- für Halogen, Pseudohalogen, SO_4CH_3^- oder Acetat stehen oder



wobei

Z₁ für O, NH, NR₄ mit R₄ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R₁ für Wasserstoff oder einen Methylrest,

R₈ für Wasserstoff, einen Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Rest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,

R₉ für einen Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und

n für eine ganze Zahl von 1 und 50

stehen,

eingesetzt werden.

[0025] Vorzugsweise sind dies Umsetzungsprodukte von (Meth)acrylsäure mit Polyethylenglykolen (10 bis 40 Ethylenoxideinheiten), die mit Fettalkohol verethert sind, bzw. die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit (Meth)acrylamid.

[0026] Vorzugsweise wird zur Herstellung des Polymerisates A eine Monomerzusammensetzung gewählt, die aus 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise aus 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, kationischer Monomeren besteht. Ganz besonders bevorzugt wird zur Herstellung des Polymerisats A eine Mischung aus nichtionischen Monomeren, vorzugsweise Acrylamid, und kationischen Monomeren der allgemeinen Formel II, vorzugsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate und/oder Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide, die quaterniert sind, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird Dimethylaminopropyl(meth)acrylat mit Methylchlorid quaterniert verwendet. Bei solchen Monomerzusammensetzungen beträgt der Anteil an kationischen Monomeren vorzugsweise wenigstens 20 Gew.-%.

[0027] Eine wässrige Monomerlösung weist vorzugsweise eine Konzentration von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte wässrige Monomerlösung, auf. Die Monomeren bzw. deren wässrige Lösung wird in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, in der wässrigen Phase, die die Dispergiermittel enthält, verteilt.

[0028] Das polymere Dispergiermittel B und das Polymerisat A sind unterschiedlich, wobei der Unterschied durch physikalische Größen wie unterschiedliche Molekulargewichte und/oder chemischen Aufbau wie unterschiedliche Monomerzusammensetzung gegeben sein kann.

[0029] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polymerisation vorzugsweise in Gegenwart eines wasserlöslichen Salzes durchgeführt. Als wasserlösliches Salz können Ammonium-, Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Kalzium- und/oder Magnesiumsalze eingesetzt werden. Solche Salze können Salze einer anorganischen Säure oder einer organischen Säure, vorzugsweise einer organischen Carbonsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure oder einer Mineralsäure sein. Vorzugsweise sind die wasserlöslichen Salze einer aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Polycarbonsäure, einer Hydroxycarbonsäure, vorzugsweise der Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Benzoesäure oder Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure. Ganz besonders bevorzugt kommen als wasserlösliche Salze Natriumchlorid, Ammoniumsulfat und/oder Natriumsulfat zum Einsatz.

[0030] Die Zugabe des Salzes zu dem System kann vor der Polymerisation, während der Polymerisation oder nach der Polymerisation erfolgen. Bevorzugt ist die Zugabe des Salzes vor der Polymerisation der Monomeren.

[0031] Nach der Polymerisation wird der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion eine wasserlösliche Säure in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 3,5 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,3 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt. Die Zugabe erfolgt vorzugsweise unter Rühren. Geeignete wasserlösliche Säuren sind organische Säuren und/oder anorganische Säuren, vorzugsweise organische Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren oder Mineralsäuren.

[0032] Als organische Säuren eignen sich vorzugsweise Carbonsäure, wie aliphatische oder aromatische Mono-, Di-, Poly-Carbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure, vorzugsweise Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Benzoesäure, besonders bevorzugt Zitronensäure, Adipinsäure und/oder Benzoesäure, und als anorganische Säuren Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure. Besonders bevorzugt sind Zitronensäure, Adipinsäure und/oder Benzoesäure.

[0033] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die kontinuierliche wässrige Phase durch Auflösen des polymeren Dispergiermittels B, ggf. polyfunktionellem Alkohol und/oder einem entsprechenden Umsetzungsprodukt mit Fettaminen und durch Verteilen der Monomeren bzw. deren wässrige Lösung nach bekannten Verteilungsmethoden, vorzugsweise durch Rühren, hergestellt.

[0034] Die Monomeren des Polymerisats A können als solche direkt in die kontinuierliche wässrige Phase eingebracht werden oder vorzugsweise als wässrige Monomerlösung.

[0035] Die Monomerlösung enthält im allgemeinen 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung, Monomere und der Rest ist Wasser mit ggf. Hilfsstoff wie Chelatbildner. Zum Starten der Polymerisation werden beispielsweise radikalische Initiatoren, sogenannte Polymerisationsinitiatoren verwendet. Bevorzugt werden als

radikalische Initiatoren Azoverbindungen, wie z. B. 2,2-Azobisisobutyronitril, 2,2-Azobis(2-aminopropan)dihydrochlorid oder vorzugsweise Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, ggf. in Kombination mit einem Reduktionsmittel, wie z. B. einem Amin oder Natriumsulfit, eingesetzt. Die Initiatormenge, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, liegt im allgemeinen bei 10^{-3} bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 10^{-2} bis 0,1 Gew.-%. Die Initiatoren können zu Beginn der Polymerisation vollständig oder auch nur teilweise mit einer anschließenden Dosierung der Restmenge über den gesamten Polymerisationsverlauf zugegeben werden. Ebenso können die Monomeren oder die Monomerenlösung vollständig am Beginn der Polymerisation verteilt werden oder auch nur teilweise, wobei der Rest der Monomeren oder der Monomerenlösung als Zulauf unter Verteilung über den gesamten Polymerisationsverlauf zugegeben wird. Darüber hinaus ist es auch möglich, die Herstellung der Wasser-in-Wasser-Dispersionen gemäß Verfahren der BP-A-0 664 302 durchzuführen, deren entsprechende Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird. Im wesentlichen wird bei dieser Verfahrensweise Wasser während der Polymerisation abgezogen und ggf. polymeres Dispergiermittel B zugegeben.

[0036] Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 0 bis 120°C, bevorzugt 50 bis 90°C. Vorzugsweise wird die Polymerisation so durchgeführt, daß das System mit Inertgas gespült und unter einer Inertgasatmosphäre, wie z. B. Stickstoffatmosphäre, polymerisiert wird. Der Polymerisationsumsatz bzw. das Ende der Polymerisation kann in einfacher Art und Weise durch Messung des Restmonomergehaltes festgestellt werden. Die Methoden hierfür sind dem Fachmann bekannt.

[0037] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, Wasser-in-Wasser-Dispersionen im allgemeinen in relativ kurzer Zeit, d. h. unter 1 Stunde herzustellen.

[0038] Nach der Polymerisation kann es vorteilhaft sein, das Reaktionsgemisch abzukühlen, bevor die Säure, vorzugsweise unter Rühren, zugegeben wird.

[0039] Die erfindungsgemäß erhältlichen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen haben den unerwarteten Vorteil, daß sie nicht nur nach ihrer Herstellung, d. h. ohne nennenswerte Lagerung, ggf. nach Verdünnung mit Wasser, ausgezeichnete Flockungsmittel bei der Sedimentation von Feststoffen, vorzugsweise bei der Wasser- und Prozeßwasser-Aufbereitung oder Abwasserreinigung oder bei der Rohstoffgewinnung, vorzugsweise von Kohle, Aluminium oder Erdöl, Hilfsmittel bei der Papierherstellung oder Demulgatoren bei Trennung von Öl- und/oder fetthaltigen Wassergemischen, ausgezeichnete Verdickungsmittel, Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung und/oder Zusatzmittel für Pflanzenschutzmittel ggf. zusammen mit anderen biologisch wirksamen Stoffen oder Erosionsschutzmitteln sind. Die erfindungsgemäß erhältlichen Wasser-in-Wasser-Dispersionen zeigen diese hervorragende Wirksamkeit auch bei längerer Lagerung unter Extrembedingungen, wie z. B. erhöhte Temperatur, d. h. Temperaturen über 25°C bis maximal 50°C, praktisch unverändert. Diese Qualitätserhalt der erfindungsgemäß erhältlichen Dispersionen ist eine bisher unerfüllte Forderung der anwendenden Industrie und u. a. unverzichtbar, sofern diese Dispersionen in Regionen mit extremen klimatischen Bedingungen verbracht und eingesetzt werden sollen.

Methoden

1. Bestimmung der Lösungsviskosität

[0040] Zur Bestimmung der Lösungsviskosität der erfindungsgemäß hergestellten Wasser-in-Wasser-Dispersionen wird eine 5%ige Lösung der Dispersionen hergestellt. Für die Messung werden 340 g der 5%igen Lösung benötigt. Hierzu wird die notwendige Menge an vollentsalztem Wasser in einem 400 ml Becherglas vorgelegt. Anschließend wird das vorgelegte Wasser mit einem Fingerrührer so intensiv gerührt, daß sich ein Kegel bildet, der bis zum Boden des Becherglases reicht. Die für die Herstellung der 5%igen Lösung notwendige Menge an Wasser-in-Wasser Dispersion wird mittels einer Einmalspritze in das vorgelegte, gerührte Wasser als Einmaldosis eingespritzt. Die Lösung wird anschließend bei 300 Upm (± 10 Upm) eine Stunde lang gerührt. Nach einer Standzeit von 10 Minuten wird die Brookfield Viskosität mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeter RVT-DV II mit einer Spindel 2 bei Geschwindigkeit 10 bestimmt.

2. Bestimmung der Salzviskosität

[0041] In einem 400 ml Becherglas werden 289 g vollentsalztes Wasser eingewogen. Anschließend wird das vorgelegte Wasser mit einem Fingerrührer so intensiv gerührt, daß sich ein Kegel bildet, der bis zum Boden des Becherglases reicht. 17 g der erfindungsgemäß hergestellten Wasser-in-Wasser Dispersion werden mittels einer Einmalspritze als Einmaldosis in das vorgelegte, gerührte Wasser eingespritzt. Nachdem sich die Wasser-in-Wasser Dispersion gelöst hat, werden 34 g Natriumchlorid (technisch) eingestreut. Nach 16 Minuten Rühren mit 300 Upm (± 10 Upm) wird die Lösung für weitere 10 Minuten stehen gelassen. Anschließend wird die Brookfield Viskosität mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeter RVT-DV II mit Spindel 1 bei Geschwindigkeit 10 bestimmt.

3. Bestimmung des Flockungswertes mittels "Stammberge"-Trübe

[0042] Nach dieser Methode wird die Sedimentationszeit bestimmt, die bei der Feststoff-Flüssigkeits-Trennung der Feststoff benötigt, um durch eine bestimmte Strecke zu sedimentieren.

[0043] Für die Messung wird zunächst eine Dispersion aus folgenden Stoffen hergestellt:

Als Feststoff wird Blauton HFF-Spezial ca. 37% $\text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$ unter $2 \mu\text{m}$ (Tonwerke Braun Witterschlick/Bonn) verwendet, der in Krefelder-Leitungswasser (oder synthetisches Leitungswasser mit 25° dH) dispergiert wird.

[0044] Dazu werden 1000 ml Leitungswasser 18 g Blauton zugesetzt.

[0045] Anschließend wird mit einem Mixer (10000 \pm 100 Upm) 20 Sekunden dispergiert.

[0046] Die entstandene Dispersion wird in einen genormten Prüfzylinder (siehe Fig. 1) bis zur oberen Messmarke gefüllt. Der Prüfzylinder hat zwei Messmarken im Abstand von 40 mm, ist aus Plexiglas und faßt bis zur oberen Markie-

lung 250 ml. Die Zahlenangaben in Fig. 1 sind in mm.

Vorbereitung der Wasser-in-Wasser-Dispersion für die Bestimmung des Flockungswertes

- [0047] Die zu prüfenden Wasser-in-Wasser-Dispersionen werden entsprechend ihrem Polymergehalt (Polymerisat A und polymeres Dispergiermittel B) mit Leitungswasser auf einen Polymergehalt von 0,01 Gew.-% verdünnt. 5
- [0048] Zur Messung des Flockungswertes wird der mit der vorstehend beschriebenen Tbdispersion gefüllte Prüfzylinder unter einen Fingerührer gestellt.
- [0049] Unter Rühren (320 Upm) werden hiernach 2,5 ml Aluminiumsulfatlösung ($200 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{ H}_2\text{O}/\text{Liter}$ destilliertes Wasser) zugesetzt. 10
- [0050] Von der vorstehend beschriebenen 0,01%igen Polymerlösung werden hiernach innerhalb von 15 Sekunden 5 ml zudosiert. Nach 5 Sekunden Nachrührzeit wird der Rührer ausgeschaltet. Es zeigt sich nun eine Flockung (Agglomeration) der Blautondispersion. Nachdem die Tonflocken die (1.) obere Messmarke des Prüfzylinders erreicht haben, wird die Zeitmessung gestartet. Die Zeit bis zum Erreichen der unteren (2.) Messmarke wird als Flockungswert in Sekunden bezeichnet. 15
- [0051] Je kleiner der Flockungswert ist, umso vorteilhafter ist die Wirkung des Flockungsmittels.

4. Bestimmung der Entwässerungsbeschleunigung mit dem Mahlgrad Prüfgerät nach Schopper Riegler

- [0052] Nach dieser Meßmethode wird die Entwässerungsbeschleunigung durch Zugabe von Wasser-in-Wasser Dispersionen zu definierten Papierstoffsuspensionen mit Hilfe eines Mahlgradprüfgerätes nach Schopper Riegler (Firma Haage) bestimmt. 20
- [0053] Dazu werden Wasser-in-Wasser Dispersionen mit vollentsalztem Wasser auf einen Polymergehalt (Polymerisat A und polymeres Dispergiermittel B) von 0,01 Gew.-% eingestellt. Als Entwässerungsgerät dient ein Schopper Riegler Gerät, das in der Papierindustrie auch zur Bestimmung des Mahlgrades verwendet wird. Es ist ein 2000 ml fassender Metallbecher mit einem Sieb an der Unterseite. Dieses Sieb wird beim Befüllen mit einem Kegel abgedichtet. 25
- [0054] Die Messung der Entwässerungsbeschleunigung wird an einer 1 Gew.-%igen Papierfaser (aus Standard-Altpapier)-Suspension durchgeführt.
- [0055] Hierzu werden 3 g (trocken) Altpapierfasern mit Leitungswasser auf 300 g einer 1 Gew.-%igen Papierfaser-Suspension in dem Schopper Riegler Mahlgradbecher eingestellt. Das oben beschriebene Entwässerungsbeschleunigungsmittel aus einer Wasser-in-Wasser Dispersion wird auf eine 0,01 Gew.-%ige Lösung eingestellt. Die Entwässerungsversuche werden mit 3 Polymerkonzentrationen durchgeführt, wobei hierzu von dem 0,01%igen Entwässerungsmittel 3 ml, 6 ml bzw. 9 ml mit jeweils 200 ml Leitungswasser verdünnt und diese Lösung der Papierfaser-Suspension in dem Schopper Riegler Mahlgradbecher zugebt und mit Leitungswasser auf 1000 ml auffüllt. Der Inhalt des Mahlgradbechers wird dann in die Füllkammer des unten geschlossenen Schopper Riegler Gerätes überführt und der Dichtungskegel sofort entarretiert. Dabei wird die Zeit gemessen, die benötigt wird, um von der 1000 ml Papierfaser-Suspension nach der Öffnung der Kegeldichtung 700 ml abzufiltrieren. Dazu wird das Filtrat aufgefangen und die Zeit bis zum Erreichen von 700 ml gestoppt. Diese Zeit wird als Entwässerungszeit bezeichnet. 30 35

Beispiele

- [0056] In den nachfolgenden Beispielen wurden die Lösungs- bzw. Salzviskosität und die Entwässerungswirkung nach den vorstehend angegebenen Methoden bestimmt. Unter dem Begriff Lösung wird immer eine wässrige Lösung verstanden. 40

Beispiel 1

- [0057] 231,0 g Acrylamidlösung (50%ig), 231,1 g enthärtetes Wasser, 43,2 g Dimethylaminoethylacrylat mit Methylchlorid quaterniert (80%ig), 9,5 g Ammoniumsulfat technisch, 0,2 g des Natriumsalzes der Diethylentriaminpentaessigsäure (40%ig), 400 g Polydiallyldimethylammoniumchlorid (40%ig), 14,25 g Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 9000 bis 12000 und 5 g 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid wurden in einem 2 l-Kolben eingebracht und unter Rühren homogen verteilt. Der Kolben wurde ca. 10 Minuten evakuiert und danach die Mischung mit Stickstoff ca. 15 Minuten ausgeblasen. Die Mischung wird auf 35°C aufgeheizt und nachdem das T-max von 75°C erreicht worden ist, kurz nachgerührt (bis maximal 15 Minuten). Anschließend wurde 10 g Zitronensäure (pulverförmig) eingestreut und durch Führen vermischt. Nach 20 Minuten Rühren wurde die erhaltene Wasser-in-Wasser Dispersion mit Hilfe eines Wasserbades auf 20°C abgekühlt. 50 55
- [0058] Nach ca. 10 stündiger Lagerung wurde die Lösungsviskosität der Wasser-in-Wasser Dispersion, wie oben angegeben, mit 60 mPa·s bestimmt. Die Salzviskosität, ebenfalls wie oben angegeben bestimmt, betrug 36 mPa·s.

Vergleichsbeispiel 1

- [0059] Es wurde Beispiel 1 wiederholt mit dem Unterschied, daß zu keinem Zeitpunkt Zitronensäure zugegeben wurde. 60
- [0060] Nach 10 stündigem Ruhen der so erhaltenen Wasser-in-Wasser Dispersion wurden deren Lösungsviskosität, wie oben angegeben, mit 52 mPa·s und deren Salzviskosität mit 32 mPa·s bestimmt. 65

Beispiel 2

- [0061] 231,0 g Acrylamidlösung (50%ig), 231,1 g enthärtetes Wasser, 43,2 g Dimethylaminoethylacrylat mit Methylchlorid quaterniert (80%ig), 9,5 Ammoniumsulfat technisch, 0,2 g des Natriumsalzes der Diethylentriaminpentaeessigsäure (40%ig), 400 g Polydimethylaminopropylacrylamid (40%ig) und 14,25 g Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 9000 bis 12000 und 4 g 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid wurden in einem 2-l-Kolben zusammengebracht und unter Rühren verteilt. Nachdem der Kolben ca. 10 Minuten evakuiert und die Mischung dann mit Stickstoff 15 Minuten ausgeblasen worden war, wurde das Reaktionsgemisch auf 35°C aufgeheizt. Nachdem die T-max von 75°C erreicht worden war, wurde 15 Minuten nachgerührt und dann 10 g Zitronensäure eingestreut und homogen verteilt. Nach 35 Minuten Nachrühren wurde die erhaltene Wasser-in-Wasser Dispersion im Wasserbad auf 20°C abgekühlt.
- [0062] Nach 10 stündigem Ruhen der Wasser-in-Wasser Dispersion wurden deren Lösungsviskosität mit 300 mPa·s und deren Salzviskosität mit 150 mPa·s, jeweils wie oben angegeben bestimmt, gemessen.

Vergleichsbeispiel 2

- [0063] Es wurde Beispiel 2 wiederholt, nur daß zu keinem Zeitpunkt Zitronensäure zugesetzt wurde.
- [0064] Nach 10 stündigem Ruhen der so erhaltenen Wasser-in-Wasser Dispersion wurden deren Lösungsviskosität, wie oben angegeben, mit 280 mPa·s und deren Salzviskosität, wie oben angegeben bestimmt, mit 135 mPa·s bestimmt.

Anwendungsbeispiele I-VIII

- [0065] Von den gemäß Beispielen 1 und 2 bzw. den Vergleichsbeispielen erhaltenen Wasser-in-Wasser Dispersionen wurden jeweils die Flockungswerte unmittelbar nach der Herstellung bzw. nach einer Lagerung von 20 Tagen in verschlossenen Gefäßen bei 50°C gemäß der vorstehend angegebenen Methode bestimmt.
- [0066] Die entsprechenden Flockungswerte in Sekunden sind in der nachfolgenden Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Anwendungsbeispiel	Wasser-in-Wasser Dispersion gemäß	Flockungswert (s)
I	Beispiel 1, Tag der Herstellung	12,8
II	Beispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	12,9
III	Vergleichsbeispiel 1, Tag der Herstellung	12,6
IV	Vergleichsbeispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	34,6
V	Beispiel 2, Tag der Herstellung	6,8
VI	Beispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	7,2
VII	Vergleichsbeispiel 2, Tag der Herstellung	7,0
VIII	Vergleichsbeispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	23,9

Anwendungsbeispiele IX A-XVI C

- [0067] Die Wasser-in-Wasser Dispersionen, die nach Beispiel 1 und 2 bzw. Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhalten wurden, wurden als Entwässerungshilfsmittel nach ihrer Herstellung bzw. nach einer Lagerung im geschlossenen Gefäß für 20 Tage bei 50°C eingesetzt. Ihre Wirkung wurde gemäß der oben angegebenen Methode nach Schopper Riegler bestimmt.
- [0068] Die entsprechenden Werte sind in der nachfolgenden Tabelle II angegeben.

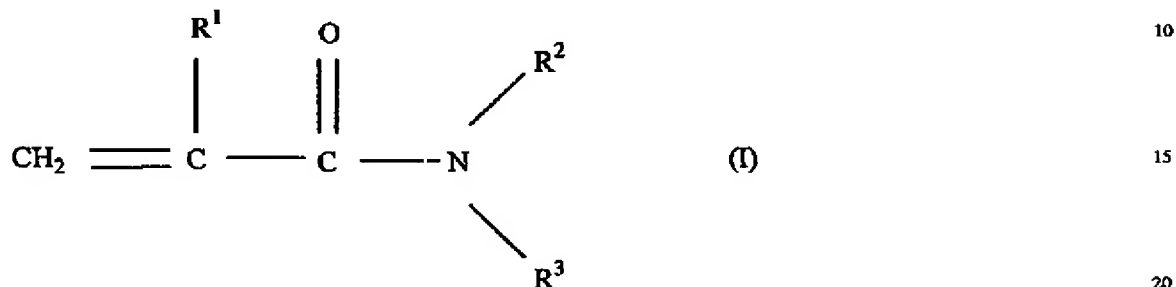
Tabelle II

Anwendungs- beispiel	Wasser-in-Wasser Dispersion gemäß	Entwässerungs- zeit (s)	
IX A	Beispiel 1, Tag der Herstellung	98	5
IX B	Beispiel 1, Tag der Herstellung	79	
IX C	Beispiel 1, Tag der Herstellung	61	10
X A	Beispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	99	
X B	Beispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	77	15
X C	Beispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	60	
XI A	Vergleichsbeispiel 1, Tag der Herstellung	96	20
XI B	Vergleichsbeispiel 1, Tag der Herstellung	80	
XI C	Vergleichsbeispiel 1, Tag der Herstellung	61	
XII A	Vergleichsbeispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	122	25
XII B	Vergleichsbeispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	118	30
XII C	Vergleichsbeispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	90	35
XIII A	Beispiel 2, Tag der Herstellung	82	
XIII B	Beispiel 2, Tag der Herstellung	60	
XIII C	Beispiel 2, Tag der Herstellung	50	40
XIV A	Beispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	84	
XIV B	Beispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	60	45
XIV C	Beispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	50	
XV A	Vergleichsbeispiel 2, Tag der Herstellung	83	
XV B	Vergleichsbeispiel 2, Tag der Herstellung	61	50
XV C	Vergleichsbeispiel 2, Tag der Herstellung	51	
XVI A	Vergleichsbeispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	101	55
XVI B	Vergleichsbeispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	82	60
XVI C	Vergleichsbeispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	66	65

[0069] A, B, C steht für 0,01 Gew.-%, 0,02 Gew.-% bzw. 0,03 Gew.-% Entwässerungshilfsmittel auf atro Stoff.

1. Verfahren zur Herstellung einer Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion enthaltend Polymerisat A und wenigstens ein polymeres Dispergiermittel B gemäß dem Monomere, die in einer wäßrigen Phase enthaltend das wasserlösliche Dispergiermittel B verteilt sind, ggf. unter Zugabe eines wasserlöslichen Salzes einer radikalischen Polymerisation unterworfen werden und nach der Polymerisation zu dem so erhaltenen wasserlöslichen oder wasserqueillbaren Polymerisat A eine wasserlösliche Säure zugesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure in Mengen von 0,1–5 Gew.-% und das Salz in Mengen bis maximal 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt werden, wobei die Gesamtmenge Salz und Säure maximal 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure in Mengen von 0,2–3,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz in einer Menge bis maximal 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure und das Salz in einer Gesamtmenge von maximal 3,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Säure eine organische Säure und/oder eine anorganische Säure, vorzugsweise eine organische Carbonsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure und/oder Mineralsäure eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäure, eine aliphatische oder aromatische Mono-, Di-, Poly-Carbonsäure und/oder eine Hydroxycarbonsäure, vorzugsweise Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Benzoesäure, besonders bevorzugt Zitronensäure, Adipinsäure und/oder Benzoesäure eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Säure Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und/oder Phosphorsäure eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliches Salz ein Ammonium-, Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetall-Salz eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Salz ein Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Kalzium- und/oder Magnesiumsalz eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz ein Salz einer anorganischen Säure oder einer organischen Säure, vorzugsweise einer organischen Carbonsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure oder einer Mineralsäure ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Salz ein Salz einer aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Poly-Carbonsäure, einer Hydroxycarbonsäure, vorzugsweise der Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Benzoesäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliches Salz Natriumchlorid, Ammoniumsulfat und/oder Natriumsulfat eingesetzt wird.
13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispergiermittel B ein wasserlösliches Polymeres mit einem M_w von maximal $2,0 \times 10^6$, vorzugsweise 50000 bis $1,2 \times 10^6$ g/mol, ggf. gemischt mit einem polyfunktionellen Alkohol und/oder einem entsprechenden Umsetzungsprodukt mit einem Fettamin eingesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergiermittel B wenigstens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus Ether-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester, Amino-, Amido-, Imido-, tert.-Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen aufweist.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergiermittel B ein Cellulosederivat, Polyvinylacetat, Stärke, Stärkederivat, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyamin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin und/oder deren jeweiliges Copolymerisat mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure, Salze der (Meth)acrylsäure und/oder einer (Meth)acrylsäureamid-Verbindung ist.
16. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel B ein kationisches Polymerisat ist, das aus wenigstens 30 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 100 Gew.-%, kationischen Monomer aufgebaut ist.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Monomer ein Diallyldimethylammoniumchlorid, ein Dialkylaminoalkyl(meth)-acrylat oder -acrylamid mit C_1 - C_3 in den Alkyl bzw. Alkylengruppen und protoniert oder quaterniert als Ammoniumsalz, vorzugsweise das mit Methylchlorid quaternierte Ammoniumsalz von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat oder von Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, besonders bevorzugt Diallyldimethylammoniumchlorid ist.
18. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß als polyfunktioneller Alkohol ein Polyalkylenglykol, vorzugsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, ein Blockpolymeres von Propylen-/Ethylenoxid mit einem MG von 1500 bis 50000, Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Pentaerythrit und/oder Sorbitol eingesetzt wird.
19. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergiermittel B und der ggf. vorhandene polyfunktionelle Alkohol in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, vorzugsweise von 10 bis 20 Gew.-%, eingesetzt wird.
20. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des polymeren Dispergiermittels B zu dem polyfunktionellen Alkohol 1 : 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 1 : 0,01 bis 0,3 beträgt.

21. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat A ein M_w von $> 1,0 \times 10^6$ g/mol aufweist.
22. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat A aus nichtionischen und/oder kationischen und/oder amphiphilen, ethylenisch ungesättigten, vorzugsweise wasserlöslichen Monomeren aufgebaut wird, wobei der ggf. vorhandene Anteil an wasserunlöslichen Monomeren so gewählt wird, daß die Wasserlöslichkeit bzw. Wasserquellbarkeit des Polymerisats A nicht beeinträchtigt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische Monomere der allgemeinen Formel I

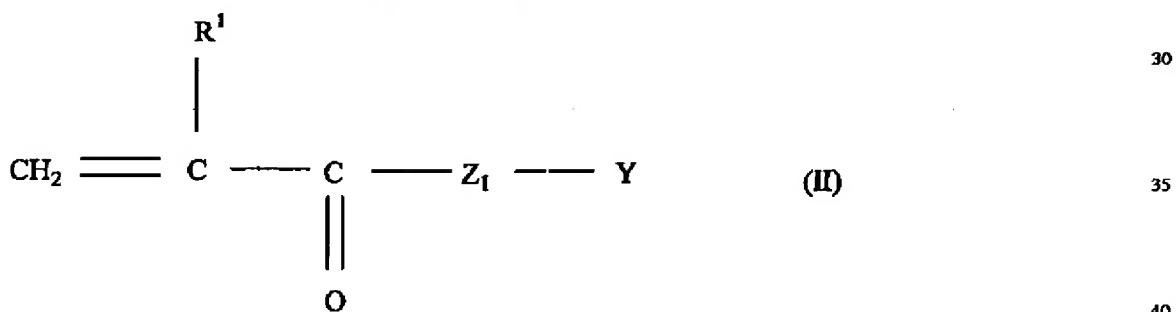


in der

R¹ für einen Wasserstoff oder einen Methylrest, und
R² und R³, unabhängig voneinander, für Wasserstoff, für einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen,
R² oder R³ für eine OH-Gruppe

stehen,

als kationische Monomere Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

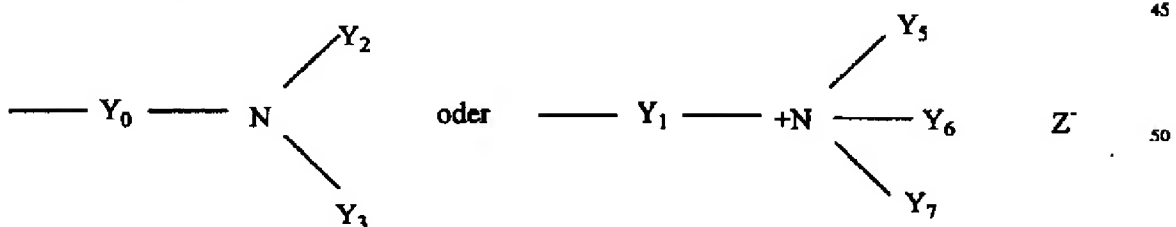


in der

R^1 für Wasserstoff oder einen Methylrest,

Z₁ für O, NH oder NR₄ mit R₄ für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

Y für eine der Gruppen



stehen.

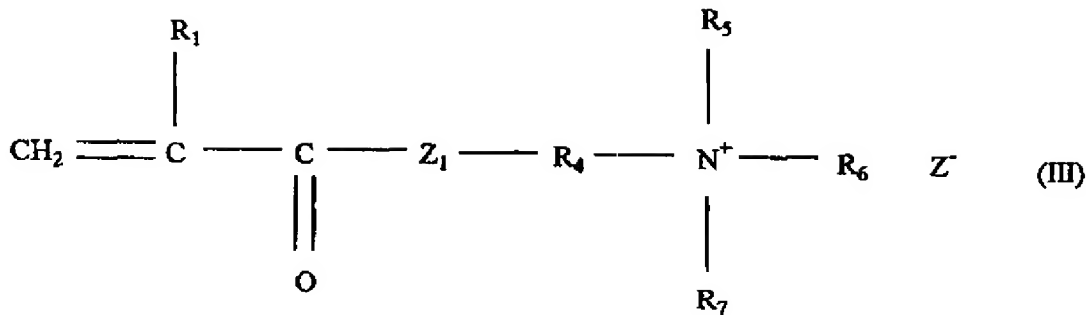
wobei

Y₀ und Y₁ für einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen,

$Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7$, unabhängig voneinander, jeweils für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

Z⁻ für Halogen, Acetat, SO₄CH₃⁻ stehen,

und als amphiphile Monomere Verbindungen der allgemeinen Formel (III) oder (IV)



wobei

Z₁ für O, NH, NR₄ mit R₄ für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R₁ für Wasserstoff oder einen Methylrest,

R₄ für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

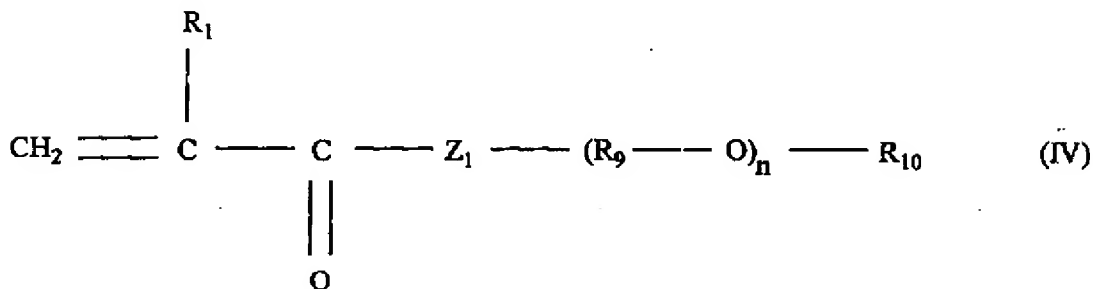
R₅ und R₆, unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

R₇ für einen Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Rest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen und

Z⁻ für Halogen, Pseudohalogen, SO₄CH₃⁻ oder Acetat

stehen,

oder



wobei

Z₁, für O, NH, NR₄ mit R₄ für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R₁ für Wasserstoff oder Methylrest,

R₁₀ für Wasserstoff, einen Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Rest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,

R₉ für einen Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und

n für eine ganze Zahl von 1 und 50

stehen,

eingesetzt werden.

24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat A aus 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20–80 Gew.-% kationischer Monomeren aufgebaut wird.

25. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat A in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, vorliegt.

26. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß für die radikalische Polymerisation das Initiatorsystem kontinuierlich während des gesamten Polymerisationsverlaufs zugegeben wird.

27. Wasser-in-Wasser Polymerdispersion erhältlich nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26.

28. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion nach Anspruch 27 als Flockungsmittel bei der Sedimentation von Feststoffen, vorzugsweise bei der Wasser- und Prozeßwasser-Aufbereitung oder Abwasserreinigung, bei der Rohstoffgewinnung, vorzugsweise von Kohle, Aluminium oder Erdöl, als Hilfsmittel bei der Papierherstellung oder als Demulgator bei Trennung von öl- und/oder fetthaltigen Wassergemischen.

29. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion nach Anspruch 27 als Verdickungsmittel.

30. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion nach Anspruch 27 als Retention und Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung.

31. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion nach Anspruch 27 als Zusatz zu einem Pflanzenschutzmittel ggf. zusammen mit anderen biologisch wirksamen Stoffen.

32. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion nach Anspruch 27 als Zusatz zu einem Erosionsschutzmittel.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Figur 1

